



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08287909 A**(43) Date of publication of application: **01.11.96**(51) Int. Cl **H01M 4/38**(21) Application number: **08082863**(22) Date of filing: **04.04.96**(30) Priority: **06.04.95 DE 95 19512841**(71) Applicant: **VARTA BATTERIE AG  
TREIBACHER AUERMET PROD  
GMBH**(72) Inventor: **LICHTENBERG FRANK  
KOEHLER UWE  
KLEINSORGEN KLAUS  
FOELZER ANDREAS  
BOUVIER ALEXANDER****(54) METAL OXIDE/METAL HYDRIDE TYPE  
ALKALINE BATTERY AND MANUFACTURE OF  
HYDROGEN STORAGE ALLOY ANODE  
THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the cycle life of a hydrogen storage alloy by substituting a part of Co in the alloy with Fe and Cu in an alkaline battery formed of an anode made of the hydrogen storage alloy material.

SOLUTION: In a metal oxide-metal halide type alkaline battery formed of metal oxide-containing cathode and an anode made of a hydrogen storage alloy material having a  $\text{CaCu}_5$  type crystal structure, the alloy composition is set to be  $\text{MmNi}_u\text{Al}_w\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ . In the formula, Mm stands for a misch metal, M for Fe or Cu, the parameters x, z, y,

and w satisfy the following:  $0.22x \geq 0.4$ ,  $0.12z \geq 0.4$ ,  $0.22y \geq 0.4$ ,  $0.32w \geq 0.5$ ,  $4.92u + w + x + y + z \geq 25.1$ , and Mm contains 20-60 wt.%, preferably 40-60 wt.%, of La and the balance Ce. Since the defined alloy of which a part of Co is substituted with Fe and/or Cu is used as an anode, the cycle life of the resultant battery is prolonged.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-287909

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 4/38

識別記号

庁内整理番号

F I  
H 0 1 M 4/38

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-82863

(22) 出願日 平成8年(1996)4月4日

(31) 優先権主張番号 1 9 5 1 2 8 4 1 . 9

(32) 優先日 1995年4月6日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390009313

ヴァルタ バッテリー アクチエンゲゼル  
シャフト

VARTA BATTERIE AKTI  
ENGESSELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー 21 ア  
ム ライネウーフアー 51

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物-金属水素化物のアルカリ電池及び該電池用の水素蓄積性合金負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Ni-H電池の負極用の活性材料としての新規の水素蓄積性合金を提供する。

【解決手段】 該合金は組成：

$MmNi_xAl_zMn_wCo_uM_v$

[Mm=合金、M=Fe及び/又はCu、及びパラメータは  $0.2 \leq x \leq 0.4$  ;  $0.1 \leq z \leq 0.4$  ;  $0.2 \leq y \leq 0.4$  ;  $0.3 \leq w \leq 0.5$  ;  $4.9 \leq u+w+x+y+z \leq 5.1$  である] を有する。

【効果】 特殊な製造方法、即ち溶融した合金のアトマイジング、引き続いての熱処理及び粉碎工程と関連してCoをMで部分的置換することにより、合金の長いサイクル寿命及び高い負荷性が達成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物を含有する正極と、ミッシュメタルの他にニッケル及びコバルト元素を包含しかつCaCu型<sub>5</sub>の結晶構造を有する水素蓄積性合金材料から形成されている負極を有する、金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池において、合金中でコバルトの一部が鉄及び／又は銅によって置換されておりかつ合金が組成：

$$\text{MmNi}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z\text{Co}_w\text{M}_u$$

[Mm=ミッシュメタル、M=Fe及び／又はCu、パラメータは $0.2 \leq x \leq 0.4$

$0.1 \leq z \leq 0.4$

$0.2 \leq y \leq 0.4$

$0.3 \leq w \leq 0.5$

$4.9 \leq u + w + x + y + z \leq 5.1$ である]を有することを特徴とする、金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池。

【請求項2】 ミッシュメタルが25～60重量%のLa含量を有し、100重量%までの残余が主としてCe及び他の希土類金属からなる、請求項1記載の金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池。

【請求項3】 正極が水酸化ニッケル電極である、請求項1又は2記載の金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池。

【請求項4】 水酸化ニッケル電極が多孔性金属のタイプを有する、請求項3記載の金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池。

【請求項5】 請求項1記載の金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池用の水素蓄積性合金負極を製造する方法において、溶融した合金をアトマイジングし、捕捉された材料を次の工程で熱処理しかつ粉碎し、場合によっては結合剤を加えて電極支持体上に施すことを特徴とする、水素蓄積性合金負極の製造方法。

【請求項6】 熱処理を700～900℃で2～4時間真空中で行う、請求項5記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物を含有する正極と、ミッシュメタルの他にニッケル及びコバルト元素を包含しかつCaCu型<sub>5</sub>の結晶構造を有する水素蓄積性合金材料から形成されている負極を有する、金属酸化物—金属水素化物のアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 再充電可能な金属酸化物／金属水素化物系の電池は、一般に、鉛／酸又はニッケル／カドミウム系の従来の蓄電池よりも優れていることが判っている。この優越性は、就中、鉛負極又はカドミウム負極の充電容量と比べて水素蓄積性負極の充電容量が著しく優れていることに起因する。

【0003】 金属水素化物負極の活物質Mによる水素の

蓄積は、次式により可逆的に行われる：

$$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MH} + \text{OH}^- \quad (\text{充電})$$

$$\text{MH} + \text{OH}^- = \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \quad (\text{放電})$$

この際充電電流によって水の分解下に水素化物MHが生成し、他方放電時には水素が分離され、OH<sup>-</sup>イオンと結合してH<sub>2</sub>Oを生成する。電池の外部電流回路を流れる電流は同時に放出される電子に相当する。

【0004】 水素蓄積—又は金属水素化物負極の正極パートナーは、一般には水素化ニッケル電極であり、この電極においては次の可逆反応が進行する：

$$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{充電})$$

$$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \quad (\text{放電})$$

両者の電極は、アルカリ電解液中でセパレータによって隔離されている。

【0005】 負極の電気化学的活性物質は、多数の金属酸化物／金属水素化物電池（特にまた冒頭記載の一般的タイプに入る）の場合には、金属間化合物LaNi<sub>5</sub>から得られる。この化合物においてはランタンの一部もニッケルの一部も他の金属によって置換されているが、金属水素化物を形成する能力はこれによって低下されない。

【0006】 例えばランタンの一部は他の希土類金属によって、ニッケルの一部はコバルト、アルミニウム、マンガ、鉄又はクロムのような金属によって置換されていてもよい。

【0007】 これらのすべての合金は、当業者による文献ではLaNi<sub>5</sub>、つまりAB<sub>5</sub>型に分類される。この型はCaCu<sub>5</sub>構造も有する。

【0008】 LaNi<sub>5</sub>から得られる合金の場合には、Laは通常、特にLa、Ce及びその他の希土類金属を含有する所謂ミッシュメタル（Mischmetall）（Mm）によって置換されている。ニッケルを他の金属と置換することによって、普通は、電池内の水素—平衡圧を下げるという目的を追求する。

【0009】 特許文献からは、多数のこの種の合金がすでに知られている。例えば米国特許第5,008,164号明細書は、一般的組成MmNi<sub>5-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>z</sub>（ $2.5 < x < 3.5$ ）の合金を開示している。置換分の一つを部分的に置換することによって合金MmNi<sub>5-x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>z</sub>X<sub>4</sub>（XはFe、Cu、Mo、W、B、Al、Si及びSの群から選択されていてもよい）の形成下に、AB<sub>5</sub>—合金の4成分B部分から5成分B部分が得られる。

【0010】 合金組成の具体的例は、ヨーロッパ特許出願公開第206776号明細書（例えばMnNi<sub>3.7</sub>Co<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.6</sub>Al<sub>0.2</sub>）又はヨーロッパ特許第271043号明細書（例えばMnNi<sub>3.95</sub>Al<sub>0.3</sub>Co<sub>0.75</sub>）から多数読みとることができる。同様に従来技術に属しかつ実地において使用される合金は、組成：MnNi<sub>4.3-7</sub>Co<sub>7</sub>Al<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.3</sub>（ $0.3 \leq y \leq 0.7$ ）を有する。

【0011】最後にヨーロッパ特許第420669号明細書にはまた、ガスアトマイジングと称される、水素蓄積性合金粉末の調製方法も記載されている。この場合には、熔融が前から圧力下に流出する合金の液体噴流に対してノズルからのアルゴンジェットが垂直に向けられる。この結果熔融物のアトマイジングにより球状粒子を生じ、それらの表面が自由な環境で冷却されかつ冷却室の底部に集められうる。

【0012】本発明の基礎には、コバルト含量の小さい公知の蓄電合金 (storage alloy) は低温でも良好な電流負荷容量を有するけれども、高いサイクル寿命 (cycle lifetime) はコバルト含量が大きくなければ得られない、という問題がある。この問題にとってコバルトの不足とその高い価格が支障になっている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、最後に挙げた合金組成から出発して、コバルト含量をできるだけ小さく保ってサイクル寿命の延長をもたらす、改良された合金材料を提供するという課題が生じた。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、負極の活物質として、特許請求の範囲の請求項1に記載されているような水素蓄積合金を有する金属酸化物/金属水素化合物電池によって解決される。

【0015】これにより、合金：

$MmNi_xAl_yMn_zCo_wM_v$

【式中、Mmは、20～60重量%、好ましくは40～60重量%のLa含量を有し、100重量%までの残余は主としてCeであるミッシュメタルを表し、MはCu又はFeの1種、またはそれらの混合物を表す】が設定された要求を満足する。本発明によれば、個々の成分の分量は次の範囲で変動してもよい：

$0.1 \leq z \leq 0.4$  ;  $0.2 \leq y \leq 0.4$  ;  $0.3 \leq w \leq 0.5$  ;  $0.2 \leq x \leq 0.4$  及び  $4.9 \leq v + w + x + y + z \leq 5.1$

ミッシュメタルはランタンの他に特にCe (25重量%を越える) ならびにPr及びNdを含有する。Cu及びFeを使用する場合には、 $Cu/Fe$ の好ましい割合は  $0.5 \leq Cu/Fe \leq 2$  の範囲にある。

【0016】次の合金系：

$MmNi_{1-x}Al_yMn_{0.3}Co_{0.3}M_v$  (M=Fe、Cu)

を用いる実験で判明したように、電池のサイクル寿命は、電池の負極のために、コバルトの一部の代わりとして置換金属Cu及び/又はFeを有する合金材料を使用すれば、同じ小さいコバルト含量  $y = 0.3$  を有する従来の水素蓄積性合金：

$MmNi_{1-y}Co_yAl_{0.4}Mn_{0.3}$  ( $0.3 \leq y \leq 0.7$ )

と比較して極めて著しく延長することができる。Fe又

はCuの代わりにSi、V、Sn又はCrを使用すると、小さい容量又はより短いサイクル寿命が得られる。

【0017】特に、熔融した合金をアトマイジングし、次に熱処理して粉碎することによって本発明の合金を製造するのが有利である。熱処理は、特に700℃～900℃の温度の場合には、数時間、例えば2～4時間にわたって行う。

【0018】電気的実験のためには、その負極として本発明の組成を有する合金が使用された構造サイズAAのNiH電池を使用した。比較電池は従来の合金から成る負極を有していた。

【0019】合金試料の製造は、通常の基準：出発金属の熔融、注型、真空炉における1000℃での12時間の熱処理、粉碎、75μmより小さい粒度の篩分けに従って行うか、又は本発明により熔融された合金をアトマイジングし、熱処理しかつ粉碎することによって行った。すべての試料はそれらのX線回折図により単相であることが判明し、専らCaCu<sub>2</sub>構造の代表的ピークを示した。

20 【0020】さらに負極に加工する際には、合金を合成樹脂及びポリテトラフルオールエチレンからなる結合剤の配合後にNi多孔板にロール塗布した。

【0021】正極としては、Ni多孔性骨格に水酸化ニッケルのペーストを塗り込めることにより得られたNi多孔性電極を使用した。

【0022】セパレータは例えばポリアミドフリースからなる市販のタイプのものであった。

30 【0023】電解液は2.1ml/セルからなる調剤中の0.5モルのKOH及び0.5モルのLiOH溶液からなっていた。

【0024】本来のサイクル化を開始するために、全ての電池を以下の条件化で状態調節した (作動セット)：1× (充電0.1Cで15h；貯蔵60℃で24h；放電終了電圧1Vまで0.2Cで放電)。

【0025】3× (充電0.2Cで7h；休止0.25h；放電終了電圧0.9Vまで0.2Cで放電)。

【0026】サイクル化実験の結果は、サイクル数に依存した放電容量C (Ah) を示す図1に示されている。

40 【0027】1で示された曲線は、コバルト含量C<sub>0.3</sub>を有する通常の合金に関し、2で示された曲線はコバルト含量C<sub>0.4</sub>を有する別の通常の合金に関する。これらの公知の材料の明らかに極めて良好なサイクル寿命はもちろん相応して高いコバルトの使用により達成される。

【0028】本発明による合金a (M=Cuを有する) 又はb (M=Feを有する) は、公知の合金1を寿命特性に関して明らかに上回っている。

【0029】しかも、本発明による合金は、そのサイクル寿命において低いコバルト含有率にもかかわらず、その製造の際にガスアトマイジングを適用し、これらを以

下の工程：溶融、アトマイジング、そして得られた  $125\mu\text{m}$  未満の球状粒子の篩分け、真空炉中  $800^\circ\text{C}$  で  $3\text{h}$  の熱処理、粉碎により処理すれば、通常の  $\text{Co}$  分の多い合金 2 に極めて近い。この場合、本発明によれば、アトマイジングを後続工程の熱処理及び粉碎と組み合わせて実施することが不可欠である。曲線 A ( $\text{M}=\text{Cu}$ ) 及び B ( $\text{M}=\text{Fe}$ ) は、これらのまさに特に有利な製造方法の合金に関する。

【0030】アトマイジング並びにまた引き続いての熱処理及び粉碎は、著しく容量及びサイクル寿命に貢献し、これらの処理工程に基づきサイクル寿命は通常の方法で製造した試料 a 及び b におけるよりも明らかに長い。

【0031】本発明に基づきアトマイジング、熱処理及び粉碎により製造した合金の特殊性は、その粉末粒子が球状に形成されかつ走査電子顕微鏡 (REM) において細胞状の構造を有することにある。該構造は互いに境界領域により分離されている。これらの、粒子の約 20 容量%までを占有する境界領域は、明らかに化学組成により（及び恐らくまた結晶学的配向において）下部構造から区別される。該境界領域は僅かな水素蓄積容量を有するにすぎないと推察される。熱処理は、境界領域を拡散プロセスによりある程度まで溶解せしめる、このことが恐らく容量上昇の原因と見なされる。それにより電極内に粒子は互いに改良された電気的接点を有し、このことが高められた材料利用率、ひいては一層向上した容量を \*

\* 惹起する。

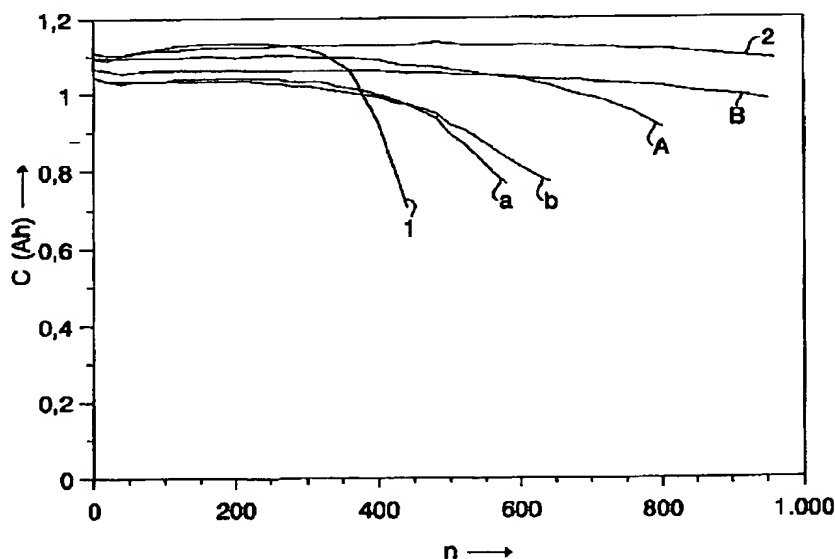
#### 【0032】

【発明の効果】従って、本発明の重要な利点は、新規の  $\text{Cu}$  もしくは  $\text{Fe}$  含有合金で高価なコバルトを代用することができることにある。この負極材料を備えた  $\text{Ni-H}$  電池は、コバルト含有率がほぼ 2 倍程高い通常の合金を有する電池と殆ど同じサイクル寿命（約 1000 サイクル）を達成することができる。本発明による合金とほぼ同じ少量の  $\text{Co}$  を含有する通常の合金では、約 400 サイクルのサイクル寿命を達成できるにすぎない。これは商業上での使用のためには不十分である。他面では、電池の負荷容量に対する実地の要求は低いコバルト含有率を有する通常の合金によって完全に満足される。本発明による合金は、このことに関して通常の合金に劣らない。即ち、コバルトを  $\text{Cu}$  もしくは  $\text{Fe}$  と一部分置き換えるために高い負荷における容量損失を甘受する必要がない。しかも、 $1\text{C}\sim 5\text{C}$  の種々の負荷での放電容量の測定が示すように、該放電容量は、高い負荷（約  $3\text{C}$ ）で、従来の合金で達成される容量値を約 10% 上回る。従って、本発明による合金は、その容量特性に関して負荷変化に対して低い反応性を有する。自己放電又は圧力特性のような別の特性も、慣用の合金に比して劣らない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】サイクル化実験の結果は、サイクル数に依存した放電容量  $C(\text{Ah})$  を示す図である。

【図 1】



## フロントページの続き

(71)出願人 596046657

トライパッハー アウアーメート プロド  
ウクツイオーンスゲゼルシャフト ミット  
ベシュレンクテル ハフツングオーストリア国 トライパッハーアルトホ  
ーフェン アウアー フォン ヴェルスバ  
ッハシュトラーセ 1

(72)発明者 フランク リヒテンベルク

ドイツ連邦共和国 ツァイスカーム ハウ  
プトシュトラーセ 74

(72)発明者 ウーヴェ ケーラー

ドイツ連邦共和国 ケルクハイム イン  
デン パーデンヴィーゼン 23

(72)発明者 クラウス クラインゾルゲン

ドイツ連邦共和国 ケルクハイム ルッペ  
ルツハイナーシュトラーセ 21

(72)発明者 アンドレアス フェルツァー

オーストリア国 トライパッハーアルトホ  
ーフェン プンゼンヴェーク 17

(72)発明者 アレクサンダー ブヴィエ

オーストリア国 クルムペンドルフ イェ  
ロリチュシュトラーセ 19